

PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
 Oficina Internacional
**SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION
 EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**



(51) Clasificación Internacional de Patentes ⁶ : <p style="text-align: center;">B01J 20/20, B01D 53/02</p>	A1	(11) Número de publicación internacional: WO 98/39093 (43) Fecha de publicación internacional: 11 de Septiembre de 1998 (11.09.98)
(21) Solicitud internacional: PCT/ES98/00053 (22) Fecha de la presentación internacional: 4 de Marzo de 1998 (04.03.98) (30) Datos relativos a la prioridad: PCT/ES97/00050 5 de Marzo de 1997 (05.03.97) WO (34) Países para los que ha sido presentada la solicitud regional o internacional: ES etc. (71)(72) Solicitantes e inventores: BLANCO ÁLVAREZ, Jesús [ES/ES]; Calle Panamá, 14, E-28036 Madrid (ES). ROMERO SALVADOR, Arturo [ES/ES]; Calle Montecatolobos, 36, E-28668 Boadilla del Monte (ES).		(81) Estados designados: JP, US, Patente europea (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional. Antes de la expiración del plazo previsto para la modificación de las reivindicaciones, será publicada nuevamente si se reciben tales modificaciones.</i>
(54) Title: NATURAL SILICATES WITH FIBROUS STRUCTURE (54) Título: SILICATOS NATURALES DE ESTRUCTURA FIBROSA (57) Abstract The invention relates to natural silicates having a fibrous structure, and being plastically deformable in the presence of humidity. These silicates contain activated carbon which is homogeneously incorporated inside the mass. These new materials which have a micro, meso and macroporous structure, combine the high surface performances of the activated carbon with the textural characteristics of the fibrous silicates. In one application, said new materials can be used to prepare monoliths or perforated structures presenting multiple channels which are parallel to the longitudinal axis and intended to be used as adsorbents in the treatment of high gas volumes, while offering high resistance to abrasion and low charge loss during the passage of the gas to be treated, as well as a high adsorption capacity specially for high molecular weight compounds.		
(57) Resumen Se describen silicatos naturales de estructura fibrosa, plásticamente deformables en presencia de humedad, que contienen carbón activado incorporado homogéneamente en el interior de su masa. Estos nuevos materiales que presentan una estructura micro, meso y macroporosa combinan las altas prestaciones superficiales del carbón activado con las propiedades texturales de los silicatos de naturaleza fibrosa. En una aplicación de estos nuevos materiales se preparan monolitos o estructuras perforadas por múltiples canales paralelos al eje longitudinal para ser utilizadas como adsorbentes en el tratamiento de grandes volúmenes de gases ofreciendo alta resistencia a la abrasión y baja pérdida de carga al paso del gas a tratar junto con una alta capacidad de adsorción especialmente para compuestos de alto peso molecular.		

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	ES	España	LS	Lesotho	SI	Eslovenia
AM	Armenia	FI	Finlandia	LT	Lituania	SK	Eslovaquia
AT	Austria	FR	Francia	LU	Luxemburgo	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabón	LV	Letonia	SZ	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	GB	Reino Unido	MC	Mónaco	TD	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	GE	Georgia	MD	República de Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tayikistán
BE	Bélgica	GN	Guinea	MK	Ex República Yugoslava de Macedonia	TM	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	GR	Grecia	ML	Mali	TR	Turquía
BG	Bulgaria	HU	Hungría	MN	Mongolia	TT	Trinidad y Tabago
BJ	Benin	IE	Irlanda	MR	Mauritania	UA	Ucrania
BR	Brasil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarús	IS	Islandia	MX	México	US	Estados Unidos de América
CA	Canadá	IT	Italia	NE	Níger	UZ	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	JP	Japón	NL	Países Bajos	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Noruega	YC	Yugoslavia
CH	Suiza	KG	Kirguistán	NZ	Nueva Zelanda	ZW	Zimbabue
CI	Côte d'Ivoire	KP	República Popular Democrática de Corea	PL	Polonia		
CM	Camerún	KR	República de Corea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstán	RO	Rumania		
CU	Cuba	LC	Santa Lucía	RU	Federación de Rusia		
CZ	República Checa	LI	Liechtenstein	SD	Sudán		
DE	Alemania	LK	Sri Lanka	SE	Suecia		
DK	Dinamarca	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estonia						

TÍTULO: Silicatos naturales de estructura fibrosa**OBJETO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a silicatos naturales de estructura fibrosa, plásticamente deformables en presencia de humedad, que contienen carbón activado homogéneamente disperso en el interior de su masa. Estos nuevos materiales, que presentan una textura micro, meso y macroporosa, alta capacidad de adsorción, gran plasticidad en el conformado de piezas y elevada resistencia a la abrasión, son especialmente adecuados para la depuración, en régimen dinámico, de fluidos que contienen trazas de compuestos indeseables de tamaño molecular relativamente grande.

TÉCNICA ANTERIOR

Los carbones activados son materiales de origen biológico, formados en su mayor parte por carbono, que se preparan mediante procesos que los dota de una estructura porosa (F.Rodríguez Reinoso, Carbon 27 (1991) 305). Su propiedad más importante es su alta capacidad de adsorción debido a su gran área superficial y alto grado de porosidad. En efecto, su utilización para el tratamiento de líquidos es ampliamente conocida en unidades de eliminación de colores, sabores, olores y otras impurezas o en procesos de separación de solutos; asimismo, está generalizado su empleo en sistemas de purificación de gases o de recuperación de vapores, ver por ejemplo Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer. Third Edition. Vol 4, pag. 561-569. Wiley-Inter Science (1978).

Los carbones activados están constituidos (R.E.Franklin, Acta Cryst. 3 (1950) 107) por cristales elementales de dimensiones semejantes a las del grafito y dispuestos en láminas paralelas de átomos de carbono hexagonalmente ordenados. A diferencia con el grafito los planos paralelos no están perfectamente ordenados con respecto al eje perpendicular, de manera que su estructura microporosa es debida a espacios entre láminas y defectos entre microcristales.

Por otro lado, son conocidas ciertas arcillas que presentan propiedades plásticas, es decir que suficientemente húmedas, son deformables cuando se aplica una ligera presión manteniendo la forma y que se vuelven rígidas en el secado y vítreas al someterlas a altas temperaturas. En general son filosilicatos naturales hidratados de aluminio, magnesio, hierro y de otros elementos

menos abundantes, que en algunos casos contienen alúmina y frecuentemente cuarzo y otros componentes y rocas naturales. Están compuestos por pequeñas partículas o cristales, generalmente de tamaño coloidal, que dan lugar a materiales de gran desarrollo superficial con capacidad tanto de adsorción física, como de interacción química. Estas pequeñas partículas, en general, se configuran como un conjunto de laminillas o microplaquetas si bien pueden también presentarse en estructuras fibrosas, como es el caso de la atapulgita y la sepiolita. Esta estructura fibrosa confiere a los citados materiales, determinadas propiedades que no se observan en las arcillas configuradas por laminillas.

La sepiolita se encuentra en la naturaleza principalmente de dos formas: α -sepiolita o parasepiolita que aparece como grandes haces o gavillas de fibras cristalinas y β -sepiolita que toma la forma de agregados amorfos, pequeñas láminas redondeadas o varillas. Además, la sepiolita puede adoptar varios aspectos macroscópicos (compacta, esponjosa, fibrosa, etc.). La forma de la sepiolita es muy importante en relación con sus posibles aplicaciones. Tómese como ejemplo la patente U.S. 4.266.672 donde se describe un procedimiento para el craqueo de hidrocarburos con un catalizador que contiene sepiolita cuya configuración debe ser inexcusablemente en forma de varillas para conseguir la acción catalítica deseada.

La sepiolita es un silicato de magnesio hidratado de origen natural para la que se han propuesto diversas fórmulas estructurales, tales como $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ con variaciones estequiométricas en cuanto al número de protones, grupos hidroxilo superficiales y moléculas de agua de cristalización dependiendo de su origen y posteriores tratamientos de purificación. Presentan una estructura fibrosa consistente en unas cintas tipo talco paralelas al eje de la fibra con dos capas de unidades tetrahédricas de sílice unidas a una capa de unidades octahédricas de magnesio a través de átomos de oxígeno. Su disposición alternante determina la presencia de canales orientados a la dirección de la fibra cuya sección es de $3,6 \times 10,6 \text{ \AA}$. Información más detallada se encuentra en la revisión efectuada por A. Álvarez (Palygorskite-Sepiolite. Occurences. Genesis and Uses. Section VI, pág. 253-286. Ed. by Singer and E. Galan. Elsevier. 1984). De esta estructura tan peculiar se derivan sus propiedades adsorbentes y catalíticas que pueden ser modificadas con diferentes tratamientos.

En los últimos años, las distintas regulaciones para la protección del Medio Ambiente han dado lugar a un importante aumento de la demanda de materiales adsorbentes para su aplicación en procesos de tratamiento y depuración de efluentes. Esta fuerte demanda tiene un carácter cada vez más selectivo, de forma que, para determinadas aplicaciones, las prestaciones del adsorbente deben satisfacer los requerimientos concretos del proceso de depuración donde se va a utilizar.

En cuanto al empleo de estos materiales en la depuración de corrientes gaseosas, junto con altas prestaciones como adsorbente es asimismo exigible que los conformados o piezas (gránulos, pastillas, etc.) opongan la mínima resistencia al paso a su través del fluido a tratar y presenten una alta resistencia a la ruptura y a la abrasión que prolongue su vida útil.

Para que estas condiciones se cumplan el material se dispone en láminas o placas paralelas, o preferiblemente se conforma en estructuras perforadas a lo largo del eje longitudinal por múltiples canales paralelos que se denominan monolitos. La pérdida de carga o caída de presión que origina el paso de los gases a través del adsorbente conformado de esta manera es de dos o tres órdenes de magnitud inferior a la que se produce cuando se utilizan lechos convencionales de partículas, ver por ejemplo De Luca, J.P. y Campbell, L.E. Adv. Mat. Cat., 293 (1977). Estas estructuras tienen su mayor aplicación en los convertidores catalíticos de los automóviles de gasolina, si bien su uso viene extendiéndose en los últimos años a otras aplicaciones industriales y muy especialmente al diseño y operación de unidades de adsorción.

En la actualidad, están registrados distintos procedimientos para la preparación de monolitos de naturaleza adsorbente, todos ellos basados en la estructura microporosa del carbón activado : en US 5.543.096 y US 5.451.554 se utilizan celulosas como aglomerantes de polvo de carbón activado junto con bentonita y resinas de epoxy o silicona con posterior tratamiento a 1200°C ; en US 5.510.063, US 5.488.023 y US 4.399.052 se emplean resinas previamente conformadas que mediante el oportuno tratamiento térmico en la atmósfera adecuada dan lugar al carbón activado ; en la US 5.389.325 se utilizan resinas fenólicas junto con otros aglomerantes orgánicos para la conformación en monolitos del carbón activado ; en la US 5.376.609 los aglomerantes son bentonita y celulosas y en la US 5.356.852 son celulosas y alcohol polivinílico ; en US 5.215.690 se utiliza una mezcla de carbón, celulosas y alcohol furfurílico que se conforma como monolito y posteriormente se activa a alta temperatura.

En otros procedimientos, US 5.487.917 y US 5.451.444, el carbón activado se deposita sobre estructuras cerámicas o metálicas previamente configuradas.

En la US 5.488.021 se utilizan como aglomerantes del carbón activado en polvo (5-40 μ m) 2-12% en peso de celulosas junto con 2-30% en peso de atapulgita en medio acuoso ; la mezcla se extruye y se seca. En la US 4.518.704 se prepara una mezcla de carbón activado y 30-70 % en peso de arcilla, que se extruye en forma de monolito para posteriormente tratar a 1100°C en atmósfera inerte para unir las partículas de carbón activado con el aglomerante inorgánico.

Según lo arriba descrito el estado actual de la técnica contempla tres procedimientos de preparación de monolitos de material adsorbente, todos ellos basados en el carbón activado : a) el conformado de polvo de carbón activado se realiza con ayuda de aglomerantes orgánicos o inorgánicos ; b) el monolito se prepara a partir de materias precursoras del carbón activado previamente conformadas ; c) el carbón activado se deposita sobre estructuras previamente configuradas. En cualquier caso, el material que se obtiene, mantiene la estructura microporosa del carbón activado (diámetro de poros entre 0 y 2 nm) y, por tanto, presenta severas limitaciones para la adsorción en régimen dinámico de compuestos cuyo volumen molecular es relativamente grande.

En la presente invención se combinan las propiedades plásticas y texturales de silicatos naturales de estructura fibrosa con las derivadas de la naturaleza microporosa de los carbones activados, con objeto de obtener materiales micro, meso y macroporosos de altas prestaciones superficiales, gran resistencia mecánica y fácilmente conformables.

La clasificación de tamaños de poro -micro, meso y macro- utilizada en este documento es la adoptada por la IUPAC "Manual of Symbols and Terminology of Physicochemical Quantities and Units" E. Butterworths. Londres (1972). Esta división se basa en el hecho de que existe un mecanismo de adsorción diferente dependiendo del tamaño del poro en relación con el tamaño de la molécula del adsorbente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

El objeto de la presente invención es obtener materiales con altas prestaciones superficiales, resistentes a la rotura y a la abrasión y fácilmente conformables, mediante la integración de las propiedades plásticas y texturales de silicatos naturales de estructura fibrosa con las características propias del carbón activado.

En la aplicación de estos materiales como adsorbentes de gases y vapores, la superficie disponible para la adsorción depende del tamaño de la molécula del adsorbato y del diámetro de poro del material adsorbente; si se pretende adsorber moléculas de gran tamaño es de mayor interés disponer de adsorbentes con diámetro de poro adecuado. La mezcla íntima de los componentes citados produce un doble efecto : a) da como resultado unos materiales que presentan un ligero aumento de superficie específica y un mayor volumen de meso y macroporos cuando se compara con los valores que corresponderían a los productos de partida teniendo en cuenta sus porcentajes en la mezcla ; b) el carbón activado integrado en la masa limita la reducción de volumen que normalmente se produce cuando una pieza húmeda del silicato se somete a secado y posterior tratamiento térmico.

La sepiolita natural utilizada en esta invención es α -sepiolita en forma compacta, comercialmente conocida como Sepiolita de Vallecas, cuyo contenido típico en impurezas es el siguiente: Al_2O_3 : 2,6%; Fe_2O_3 : 0,3%; K_2O : 0,6%; CaO : 0,9%; Na_2O : 0,1%.

Para la preparación de los materiales objeto de esta invención preferentemente se mezclan, en seco y de forma homogénea, sepiolita y carbón activado ; posteriormente, la mezcla se amasa con agua en una amasadora de alta cizalla. Las partículas aciculares elementales de la sepiolita se encuentran normalmente formando haces. Cuando estas partículas se amasan adecuadamente en un medio acuoso (o en cualquier otro disolvente polar) el espacio entre los haces se ensancha, alojando en su interior moléculas del disolvente debido, principalmente, a enlaces de hidrógeno entre los grupos silanoles superficiales y las moléculas del disolvente. Cuando partículas de carbón activo están, asimismo, presentes durante el amasado, esta masa de carácter pseudoplástico las incorpora con gran facilidad, produciéndose la mezcla íntima de ambos compuestos y dando lugar a una nueva masa con superiores propiedades reológicas desde el punto de vista de su conformación. La nueva masa obtenida después del amasado se moldea o extruye para obtener las

formas deseadas y posteriormente se seca a temperaturas inferiores a la necesaria para que se inicie la oxidación del carbón activado ; para determinadas aplicaciones el material se trata a temperaturas de 400-500°C en atmósfera inerte.

Cuando esta nueva masa se dispone en láminas o placas paralelas o preferiblemente se conforma en estructuras perforadas por canales paralelos a lo largo de su eje longitudinal -monolitos- se obtienen materiales con altas prestaciones superficiales y altamente resistentes a la abrasión, que permiten el tratamiento de grandes volúmenes de gases con mínimas pérdidas de carga.

La incorporación de cantidades inferiores al 10% en peso de otras arcillas plásticas puede mejorar las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas.

En otra aplicación, estos materiales pueden someterse a tratamientos térmicos a alta temperatura en atmósfera de aire para eliminar el carbón activo por combustión y así obtener estructuras cerámicas de porosidad controlada.

El ejemplo que se describe a continuación es ilustrativo y en ningún caso limita el alcance de esta invención.

Se utiliza un carbón comercial de serrín de pino activado físicamente con vapor, que presenta una humedad del 3% en peso, un contenido en cenizas del 8,5% en peso, una densidad aparente de 0,45 g/cm³, pH de 9, una superficie específica de 1200 m²/g y un volumen total de poros de 0,62 mL/g medidos con N₂ según el método BET y un volumen total de poros con diámetro superior a 8 nm de 0,05 mL/g medido por intrusión de mercurio.

Por su lado, la sepiolita de Vallecas se trata a 270°C durante 3 horas ; presenta una superficie específica de 250 m²/g y un volumen total de poros de 0,42 mL/g medidos con N₂ según el método BET y un volumen total de poros de diámetro superior a 8 nm de 0,64 mL/g medido por intrusión de mercurio.

Se mezclan 1 kg de sepiolita seca con tamaño de partícula inferior a 0,1-0,3 mm con 1 kg de carbón activo seco con tamaño de partícula inferior a 0,1 mm. Una vez obtenida una mezcla

homogénea, ésta se lleva a una amasadora de doble sigma y se inicia el amasado añadiendo lentamente agua desionizada; completada la adición de agua se mantiene el amasado durante 4 horas. La masa así obtenida se conforma mediante una extrusora para obtener un paralelepípedo perforado por canales paralelos a lo largo del eje longitudinal de dimensiones externas de $5 \times 5 \times 100$ cm. La sección transversal de los canales es cuadrada con dimensiones de $0,25 \times 0,25$ cm y espesor de pared de 0,09 cm y presenta una superficie geométrica de $8,65 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Estas piezas conformadas se secan al aire durante 24 horas y posteriormente se tratan a 270°C durante 3 horas en atmósfera de aire.

Los monolitos obtenidos presentan una presión de ruptura de 150 Kg/cm^2 y una alta resistencia a la abrasión (3000 horas pasando aire a su través a temperatura ambiente a una velocidad lineal de 7 m/s sin la menor pérdida de peso). La disminución de tamaño que se observa en relación con el monolito verde es del 8% en cualquier eje al tratar a 270°C . En relación con su textura presentan una superficie específica de $760 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen total de poros de $0,72 \text{ mL/g}$ medido con N_2 según el método BET y un volumen total de poros con diámetro superior a 8 nm de $0,55 \text{ mL/g}$ medido por intrusión de mercurio.

Los experimentos de adsorción-desorción de acetona se llevan a cabo en un sistema de régimen dinámico que contiene un monolito de adsorbente con 21 celdas, una longitud de 26,8 cm y un peso de 35,15 g. A este sistema se alimenta un caudal de aire de 4 litros/minuto, a 25°C y presión atmosférica, que contiene 0,24 mg de acetona/minuto y gramo de adsorbente. Durante las primeras 5 horas de operación se adsorbe la totalidad de la acetona; a partir de este tiempo se observa una disminución progresiva de la velocidad de adsorción siendo ésta de $0,22 \text{ mg/min}$ por gramo de adsorbente a las 7 horas y de $0,10 \text{ mg/min}$ por gramo de adsorbente a las 10 horas de operación. La saturación del adsorbente se produce al cabo de las 13 horas de ensayo, siendo la cantidad adsorbida $0,10 \text{ g}$ de acetona/g de adsorbente.

En el ensayo de desorción se utilizó el mismo caudal de aire que en el ensayo de adsorción si bien se subió su temperatura a razón de 7°C/min hasta alcanzar 150°C que se mantuvo durante 3 horas, desorbiéndose el 95% de la acetona previamente adsorbida. El 5% restante se desorbió calentando en aire hasta 250°C con una rampa de temperatura de 7°C/min .

Ensayo semejante al anterior utilizando o-diclorobenceno demostró una capacidad de adsorción para este compuesto de 0,24 g/g. de adsorbente.

REIVINDICACIONES

1. Silicatos naturales de estructura fibrosa y plásticamente deformables en presencia de humedad caracterizados porque contienen carbón activado homogéneamente disperso en el interior de su masa y presentan una textura micro, meso y macroporosa de desarrollo semejante en términos de los valores de volumen total de poros correspondientes a cada tamaño.
2. Silicatos naturales según la reivindicación 1 caracterizados porque el silicato natural es α -sepiolita y el volumen total de poros es superior a 0,5 e inferior a 1 mL/g.
3. Silicatos naturales según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizados porque la relación (r) de silicato con respecto al carbón activado es $0,5 \leq r \leq 4$ en peso.
4. Procedimiento para la fabricación de los silicatos naturales según las reivindicaciones anteriores caracterizado por los pasos siguientes: a) mezclado de los polvos de sepiolita y carbón activado para obtener una mezcla de polvos; b) amasado con alta cizalla de la mezcla de polvos con agua para producir una masa o barro; c) conformado de esta masa o barro en piezas con la forma deseada; d) secado de estas piezas a temperaturas inferiores a la de oxidación del carbón activado utilizado.
5. Adsorbente de gases y vapores caracterizado porque se prepara con los silicatos naturales indicados en las reivindicaciones 1-3.
6. Absorbente según la reivindicación 5 que se fabrica según el procedimiento descrito en la reivindicación 4 caracterizado porque la pieza está conformada en forma de gránulos, pastillas, extruidos, placas o estructuras perforadas por canales paralelos al eje longitudinal cuyo número de canales por cm^2 de sección transversal es superior a 2 e inferior a 100.
7. Adsorbente según las reivindicaciones 5 y 6 que se prepara según la reivindicación 4 y donde el material secado se trata a temperaturas de 300-1000°C en atmósfera inerte o reductora.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES98/00053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶ B01J 20/20, B01D 53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁶ B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4518704 A (OKABAYASHI, Y. et al) 21 may 1985 (21.05.85) Column 2, line 61 - Column 4, line 61. Example 1.	1,3,5-7
X	US 4677086 A (McCUE, J.C. et al) 30 june 1987 (30.06.87) The whole document.	1,3,5-7
X	US 5488021 A (DELISO, E.M.) 30 january 1996 (30.01.96) The whole document	1,3,5,6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 june 1998 (29.06.98)

Date of mailing of the international search report

3 july 1998 (03.07.98)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES98/00053

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁶ B01J 20/20, B01D 53/02

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁶ B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de los pasajes relevantes	N° de las reivindicaciones a que se refieren
X	US 4518704 A (OKABAYASHI, Y. et al) 21.05.85 Columna 2, línea 61 - columna 4, línea 61. Ejemplo 1.	1,3,5-7
X	US 4677086 A (McCUE, J.C. et al) 30.06.87 Todo el documento	1,3,5-7
X	US 5488021 A (DELISO, E.M.) 30.01.96 Todo el documento	1,3,5,6

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" documentos anterior publicado en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

29 junio 1998 (29.06.98)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

3 JUL 1998

(03.07.98)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 1 3495304

Funcionario autorizado

MARIA PAZ CORRAL MARTÍNEZ
n° de teléfono +34 91 349 55 24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES98/00053

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4518704 A	21.05.85	JP 57095817 A JP 57095816 A JP 2060602 B	14.06.82 14.06.82 17.12.90
US 4677086 A	30.06.87	DE 3712486 A GB 2203138 AB JP 63242343 A JP 6022672 B	27.10.88 12.10.88 07.10.88 30.03.94
US 5488021 A	30.01.96	NONE	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°
PCT/ ES98/00053

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4518704 A	21.05.85	JP 57095817 A JP 57095816 A JP 2060602 B	14.06.82 14.06.82 17.12.90
US 4677086 A	30.06.87	DE 3712486 A GB 2203138 AB JP 63242343 A JP 6022672 B	27.10.88 12.10.88 07.10.88 30.03.94
US 5488021 A	30.01.96	NINGUNO	

THIS PAGE BLANK (USPTO)